

PAT-NO: JP360115944A

DOCUMENT-IDENTIFIER: **JP 60115944** A

TITLE: ELECTROPHOTOGRAPHIC SENSITIVE BODY

PUBN-DATE: June 22, 1985

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

NOGAMI, SUMITAKA

IWATA, JUNICHI

IWAMI, ISAMU

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

ASAHI CHEM IND CO LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP58223284

APPL-DATE: November 29, 1983

INT-CL (IPC): G03G005/14, G03G005/06

US-CL-CURRENT: 430/66

ABSTRACT:

PURPOSE: To improve abrasion resistance, toner releasing property, ozone resistance, and film forming property, by using a crosslinked fluorine contg. resin compsn. contg. a transparent electroconductive metal oxide for a material of a surface protecting layer of a negatively charged org. electrophotographic sensitive body.

CONSTITUTION: A layer of compsn. incorporated with transparent electroconductive metal oxide in a crosslinked fluorine-contg. resin for a material of a surface protecting layer of a negatively charged org. photosensitive body. Suitable metal oxide is, for example, powder of  $\leq 0.5 \mu\text{m}$  average particle size of  $\text{SnO}_2$  doped with  $\sim 10\text{wt}\%$  Sb,

In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped with 3~10wt% Sn,  
In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
doped with 2~7wt% F, or SnO<sub>2</sub> doped with 1~5wt% F.  
15~75wt% of such powder basing on the total amt. of the crosslinked  
fluorine-contg. resin plus the powder is blended with the crosslinked  
fluorine-contg. resin. Usable crosslinked fluorine-contg. resin is a  
crosslinked three-dimentional copolymer comprising tetrafluoroethylene/alkyl  
vinyl ether/hydroxyalkyl vinyl ether or glycidyl vinyl ether, and the volume  
resistivity of the surface protecting layer and the surface resistance are  
regulated to  $\leq 10^{-12} \Omega \cdot \text{cm}$  and  $\geq 10^6 \Omega$ ,  
respectively.

COPYRIGHT: (C)1985,JPO&Japio

DERWENT-ACC-NO: 1985-187284

DERWENT-WEEK: 198531

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Organic photoreceptor for electrophotography -  
comprising composite layer of transparent **metallic oxide**  
and crosslinked **fluoro**-resin protective layer of negative  
photoreceptor

PATENT-ASSIGNEE: ASAHI CHEM IND CO LTD[ASAH]

PRIORITY-DATA: 1983JP-0223284 (November 29, 1983)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 60115944 A	June 22, 1985	N/A	007	N/A

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 60115944A	N/A	1983JP-0223284	November 29, 1983

INT-CL (IPC): G03G005/14

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 60115944A

BASIC-ABSTRACT:

Layer of composite obtd. by adding transparent conductive **metallic oxide** to crosslinked **fluoro**-resin is formed as surface protective layer on negatively charged organic photoreceptor.

Transparent conductive metallic ide is pref. SnO<sub>2</sub> doped with 2-10 wt.% of Sb, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped with 3-10 wt.% of Sn, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped with 2-7 wt.% fluorine, or SnO<sub>2</sub>

doped with 1-5 wt.% fluorine, having average particle dia. not more than 0.5 microns. Blend ratio of transparent conductive metallic oxide powder is pref. 15-75 wt.% of total wt. of mixt. of crosslinked fluororesin, and metallic oxide powder. Crosslinked fluororesin includes inter-polymer resin contg. fluorine, obtd. by crosslinking inter polymer resin of PTFE, alkyl vinyl ether and hydroxyalkyl vinyl ether, or inter polymer resin of PTFE, alkylvinylether, and glycidyl vinyl ether, by crosslinking with e.g. polyisocyanate cpd..

USE/ADVANTAGE - Anti-scratching property, abrasion resistance cleaning property, antihumidity, corona and O3 resistance of the photoreceptor are improved.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

DERWENT-CLASS: A89 G08 L03 P84 S06

CPI-CODES: A04-E10; A08-M09; A12-L05D; G06-A; G06-F06; G06-F07;

EPI-CODES: S06-A01A1; S06-A01B;

----- KWIC -----

Basic Abstract Text - ABTX (1):

Layer of composite obtd. by adding transparent conductive **metallic oxide** to crosslinked **fluoro**-resin is formed as surface protective layer on negatively charged organic photoreceptor.

Title - TIX (1):

Organic photoreceptor for electrophotography - comprising composite layer of transparent **metallic oxide** and crosslinked **fluoro**-resin protective layer of negative photoreceptor

PF Application Date - PFAD (1):

**19831129**

Standard Title Terms - TTX (1):

ORGANIC PHOTORECEIVER ELECTROPHOTOGRAPHIC COMPRISE COMPOSITE  
LAYER  
TRANSPARENT **METALLIC OXIDE** CROSSLINK **FLUORO** RESIN PROTECT LAYER  
NEGATIVE  
PHOTORECEIVER

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A)

昭60-115944

⑫ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和60年(1985)6月22日

G 03 G 5/14  
// G 03 G 5/06

1 0 3

7381-2H  
7124-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑭ 発明の名称 電子写真用感光体

⑮ 特 願 昭58-223284

⑯ 出 願 昭58(1983)11月29日

⑰ 発 明 者 野 上 純 孝 川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内  
⑱ 発 明 者 岩 田 淳 一 川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内  
⑲ 発 明 者 岩 見 勇 川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内  
⑳ 出 願 人 旭化成工業株式会社 大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

明 細 書

1. 発明の名称

電子写真用感光体

2. 特許請求の範囲

1. 負帯電型有機系電子写真用感光体の表面保護層として、架橋したフッ素含有樹脂に透明電導性金属酸化物を添加した組成物の層を設けたことを特徴とする電子写真用感光体

2. 透明電導性金属酸化物が2〜7重量%のSnがドーピングされたSnO<sub>2</sub>であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の電子写真用感光体

3. 透明電導性金属酸化物が3〜7重量%のSnがドーピングされたIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の電子写真用感光体

4. 透明電導性金属酸化物が2〜7重量%のフッ素がドーピングされたIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の電子写真用感光体

5. 透明電導性金属酸化物が1〜5重量%のフッ素がドーピングされたSnO<sub>2</sub>であることを特徴とする

特許請求の範囲第1項記載の電子写真用感光体

6. 透明電導性金属酸化物の平均粒径が0.5μ以下であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の電子写真用感光体

7. 透明電導性金属酸化物の粉末が架橋したフッ素含有樹脂固型分と該金属酸化物粉末の混合物の合計重量の15〜75重量%となる様配合されていることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の電子写真用感光体

8. 架橋したフッ素含有樹脂が、テトラフロロエチレンとアルキルビニルエーテルとヒドロキシルアルキルビニルエーテルとの3者の共重合体樹脂又はテトラフロロエチレンとアルキルビニルエーテルとグリシジルビニルエーテルとの3者の共重合体樹脂を架橋剤により架橋したフッ素含有共重合体樹脂からなることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の電子写真用感光体

9. 表面保護層の体積抵抗が10<sup>12</sup>Ω以下、表面抵抗が10<sup>8</sup>Ω以上であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の電子写真用感光体

## 3 発明の詳細な説明

本発明は電子写真プロセスに用いられる改良された感光体構成物に関するものである。

さらに詳しくは耐スクラッチ性、耐摩耗性、クリーニングの容易性、耐湿性、耐コロナ性、耐オゾン性の改良された電子写真用の感光体に関するものである。

米国特許第2,276,679号により示されたシ・エフ・カールソン(C. F. Carlson)の発明によも電子写真プロセスは、導電性支持体上に光電導層をもつ感光体を用い、以下の工程を有するものである。

- ① 帯電装置によりこの感光体を正又は負に均一に帯電する。
- ② この帯電した感光体を活性光線で露光し、露光部分の帯電を消去させ、非露光領域に静電潜像を形成させる。
- ③ この潜像にトナーと称される感光体と逆の電荷をもつ粒子をクーロン力により付着させ、現像する。

- ② 電圧性が高く、コスト低下の可能性が高い。

- ③ 無毒な材料を使うことができ、使い捨てが可能である。

- ④ 材料の組合せにより、種々の性能を持たせるように、自由な設計が可能である。

等の種々の理由から大きな期待が寄せられている。

この様な有機系の光電導体を使用する電子写真用感光体としては、ポリ-N-ビニルカルバゾールと2,4,6-トリニトロフルオレノンとの混合物、又はフタロシアニンなどの顔料を樹脂中に分散させたものなどが知られている。最近では顔料のキャリアー(電荷担体)発生能と、その発生したキャリアーを移動させる能力がある化合物とを組み合わせ、いわゆる機能分離型の有機系光電導体が見出され、有機系光電導体の性能が飛躍的に向上し、今日の有機系光電導体の主流となつている。これらは通常、導電性支持体上にキャリアー発生剤を、蒸着膜あるいは樹脂分散膜として層状に設け、その上にキャリアー移動剤を、それが高分子状のもの

- ④ 感光体表面に付着したトナーは紙の様な印刷体に転写される。

- ⑤ 引続き感光体に一様に均一な光を照射し、残っている電荷を放出させる。

- ⑥ 感光体の表面に残っている過剰のトナーをクリーニング装置により取り去り、新しい感光体として再生する。

この様に使用される感光体は従来より種々のものが知られており、例えばSe、Se-Te、Se-As、Se-As-Teなどの合金を光電導体とするもの、 $\alpha$ -Siの薄膜を光電導体とするものなどの無機系感光体、あるいはCdS、ZnOなどの粒子をエポキシ樹脂、シリコン樹脂、ブチラール樹脂、アクリル樹脂などの熱可塑性、熱硬化性樹脂中に分散させたものなどが知られている。

この様な無機系の光電導体に対し、最近有機系の光電導体を使用する電子写真用感光体も注目されている。

有機系感光体は

- ① 軽く、可塑性に富んだものが得られる。

のはそのまま膜状に設け、低分子のものは適当な結着剤中に分散あるいは溶解して成膜する。

そして今日の開発の主流は、如何にして性能のよいキャリアー発生剤、キャリアー移動剤を見出すか、これをどの様な構成にして優れた特性を引き出すかが中心となつている。

電子写真用の感光体はこの様な優れた光電導特性に加え、実用的な立場からの種々の特性が要求される。すなわち、電子写真用の感光体は実際に使用されるためには先に述べた様な帯電-露光-現像-転写-除電-クリーニングの工程に数回以上耐える必要がある。このため、感光体の表面は耐摩耗性に富み、トナー離れ性が良い、耐湿性が良い、耐コロナ性が良い、負帯電の場合は、耐オゾン性が良い等各種の特性が要求されている。しかしながら無機系光電導体、有機系光電導体の如何に拘らず、上記した様な要求を満たす完全なものは存在しないのが現状である。

従つて現在主に採用されている方法は、光電導層の上に保護層を設けることである。

光電導体の上に設ける保護層は光電導体そのものの特性を損わず、実用的性能を向上させることが必要条件である。すなわち、

- 1 透明であること
- 2 接着性が良いこと
- 3 耐摩耗性が良いこと
- 4 耐湿度性が良いこと
- 5 トナー離れが良いこと
- 6 トナーのフィルミングがないこと
- 7 耐コロナ性が良いこと
- 8 抵抗が適当な範囲にあり電荷の残留蓄積がないこと

などが保護層の条件となる。

この様な保護層を設けることはすでに古くから知られており、例えばセレンの如き無機光電導体は機械的な摩耗や損傷を受け易いため、これを防止する手段として保護層を設ける。

例えば、特公昭38-15446号、特公昭38-20697号、米国特許第2860048号、同2892708号、同2901348号、

電位が高くなること、及び有効に保護層を通じて光電体中に発生したキャリアが通過する事が困難となるためと考えられる。

そこで保護層の体積固有抵抗を下げるためフェノール樹脂、メラミン樹脂などにクロム化合物、ジルコニウム化合物を添加する方法が提案されている(特開昭50-84242号)。しかしこの方法も他の要求特性、例えば耐コロナ性、トナー離れ、フィルミング性などの改良効果はもたらされない。

さらには保護層としてステレン/マレイン酸共重合体又はビニルエーテル/無水マレイン酸共重合体を保護層として使用すると適当な絶縁性を有し、厚くしても性能が低下しない例も示されている(特開昭50-83035号、同50-98330号)。

しかしこの方法も、耐摩耗性などの機械的性質の改良には役立たず、また湿度変化などによる影響が大きい。

同様な考え方としてビニルピロリドン共重合体

特開昭51-7331号などではポリステレン、ポリ- $\alpha$ -ブチルメタクリレート、ポリアミド、ポリエステル、ポリウレタン、ポリカーボネート、ポリビニルホルマール、酢酸セルローズ等が例示されている。

しかし、これらの保護層は膜厚が厚くなるに従って感度の低下すなわち残留電位の増大という結果がもたらされるため、膜厚 $1\mu$ 以下に厳密に管理する必要がある(特公昭46-3713号)。或いはまた、特殊な組成によりその体積固有抵抗をコントロールしたウレタンを使用する例も考えられている(特公昭52-24444号)。

そこでカゼイン、ポリビニルアルコール、ゼラチン、ポリビニルピロリドンなどの親水性樹脂よりなる保護層を設けることが提案されているが、この方法は外部環境の変化により性能が変化するので好ましくない(特開昭50-44829号)。

この様に保護層の厚さを厚くすると性能が低下する原因は、保護層の樹脂の体積固有抵抗が高いため、保護層中に電荷が蓄積され、その結果残留

を使用する案も提案されているが、この方法は湿度変化に対し特性の安定性が悪い(特開昭50-98329号)。

また最初から抵抗の低い樹脂を使用する方法も考えられる(特開昭53-44028号、同54-17332号)が、耐コロナ性等他の特性は向上しない。

同様に保護層の抵抗を下げる方法として、ポリアミド樹脂を使用したり(特公昭46-3713号)、またその耐湿度性を向上させるためにポリアミド樹脂にエポキシ樹脂をブレンドすることにより、耐湿度性とともに関着性を向上させることも提案されている(特開昭50-114226号)が、かえって抵抗が上り好ましくない。

保護層の抵抗を下げる方法としてプラスチック用の荷電防止剤を入れ、抵抗を $10^{10} \sim 10^{12} \Omega \text{cm}$ にする提案もあるが、これは金風粉あるいは界面活性剤、4級アンモニウム塩を添加するもので保護層の透明性が失われたり、湿気によりその特性が変わるなど好ましくない効果を有する(特開昭

53-3338号、同53-116165号)。

保護層の抵抗を下げるために添加した荷電防止剤によりその透明性が失われるのを防止するため、粒径の非常に細い金属粉又はその酸化物を添加する方法も提案されており、特開昭57-30847号には酸化銅、酸化インジウムの0.3μ以下細粉をポリエステル、ポリカーボネート中に分散し、適当な抵抗値を与え、かつ透明性のある保護層が示されている。また特開昭57-128344号には、 $8nO_2$ と $8b_2O_3$ の固体粉末の0.1μ以下ものをポリウレタンに分散させた低抵抗の保護層を厚さ3~15μに設けた透明保護層が示されており、特開昭58-60748号にはSe、Se-Te、Se-Asからなる光電導層の上に、プライマーを介して粒径0.3μ以下の金属酸化物粉をポリマーに分散させた保護層を設けることが提案されている。

機械的な耐磨耗性を向上する方法として架橋性保護層を採用することも提案されている(例えば特開昭50-137740号、同51-15441

号、同51-15442号、同51-15444号、同51-66834号、同52-76928号、同54-35728号、同54-143644号)。

しかしこれらは電気的特性とバランスさせる事が難しく、膜厚を厚くすると抵抗が高くなり光電導特性が低下するためそのコントロールが困難である。

同様な考え方としてケイ素化合物を保護層とする考え方もある(特開昭53-37131号、同53-11734号、同54-15746号、同54-46043号、同55-108668号)。

又、クリーニング性を向上させるために、硬くて耐湿性の良い、ポリエステルを保護層とする案もある(特開昭52-139427号、同52-77728号)ほか、特殊なウレタン樹脂を使用すればクリーニング性が向上するとの提案もある(特開昭53-36242号、同53-42828号)。

又、シリコン樹脂を使用する例(特開昭53-37429号)や、滑剤(ワックス、ステアリン

酸塩等)、フッ素樹脂、フッ素潤滑剤を添加する例も知られている(特開昭53-37430号、同53-42826号、同54-143142号、同56-25746号、同56-25747号、同56-39552号)。

又、接着性を改善する方法として保護層中にシランカップリング剤を混合して塗布する方法が提案されている(特開昭53-36241号、同50-103342号)。

この様に電子写真用感光体の実用特性を改良するために種々の方法が考案されており、光学的特性、機械的特性、耐環境特性、界面特性、電気特性の点を改良している。

しかし実用的な感光体に仕上げるためにはこれらの特性をすべてについて改良する必要があり、同時にこれらのすべてが解決された保護層を得ることは非常に困難なことである。これに加え最近、有機系又は無機系の電荷発生剤を導電性支持体上に設け、その上に電子供与性のポリマー又は化合物から成る電荷移動層を設けた多層系機能分離型

感光体が登場して来た。

この様な構造は先に述べた様に数々の利点がある反面、感光体を帯電させる際、負に帯電させる必要がある。負に帯電させる際にコロナチャージャーから多量のオゾンが発生し、これが電子供与性ポリマー又は化合物を酸化させる。

感光体の表面が酸化するとイオンの酸化生成物が生じ、これが表面の機械的性能例えば耐磨耗性を低下させ、トナー離れ性を低下させ、耐環境性(耐湿性)を低下させることは勿論のこと、繰り返し使用に際し次第に暗減衰電流の増加、残留電位の増加、感度の低下をもたらす。

有機電子写真用感光体の耐オゾン性を改良する試みとして、弗素ゴムを添加した硬化物を保護層とする提案(特開昭56-47042号)或いは無水フタル酸を添加した硬化物を保護層とする提案(EP C特許出願第60679号)などがあるが、これらの保護層は絶縁層に近く、光電導体表面からの電荷を円滑に放出するための保護層としては適当でない。



本発明者らは、多層構造からなる機能分離型の有機系電子写真用感光体についての保護層について種々検討した結果、透明性、接着性、耐摩耗性、トナー離れ、トナーのフィルムリング性、耐湿性に優れ、さらには低抵抗であり、耐コロナ性に優れ、耐オゾン酸化性に良好な保護層として、平均粒子径が $0.5\mu$ 以下であつて、 $2\sim 10$ 重量%の割合でアンチモンがドーブされた $\text{SnO}_2$ 、 $1\sim 5$ 重量%の割合でフッ素がドーブされた $\text{SnO}_2$ 、スズを $3\sim 10$ 重量%ドーブされた $\text{In}_2\text{O}_3$ 、またはフッ素を $2\sim 7$ 重量%（以上重量%は何れも酸化物との合計重量に対する値）ドーブされた $\text{In}_2\text{O}_3$ の微粉末を、樹脂中に合計重量に対して $1.5\sim 7.5$ 重量%分散させた保護層を、 $0.1\sim 5\mu$ の厚さに設けることにより達成されることを見出した。また分散させるべき樹脂としては、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂等の縮合系樹脂は耐オゾン性の点から不適当であり、架橋したフッ素系樹脂が最も好適である事を発見し、本発明に

到達した。

本発明は負荷電型有機系電子写真用感光体の表面保護層として、架橋したフッ素含有樹脂に透明電導性金属酸化物を添加した組成物の層を設けたことを特徴とする電子写真用感光体である。

フッ素系樹脂は一般に多くの有機溶剤に不溶である。しかし、特殊な溶剤可溶性フッ素系樹脂を用い、これに適当な架橋剤を加へ、溶液状で塗布し、乾燥、硬化し架橋することにより、機械的性質のすぐれた保護層を好適に得ることが出来る。

架橋したフッ素含有樹脂を使用する長所としては、これがフッ素樹脂のもつ特長である耐摩耗性、耐湿性、トナー離れが良好であり、又、耐コロナ性、耐オゾン性が良好であるという性質を有することである。

更に加うるにこの保護層は抵抗を適当な範囲に調節するため、前述の $2\sim 10$ 重量%の割合でアンチモンがドーブされた $\text{SnO}_2$ 、 $3\sim 10$ 重量%の割合でスズがドーブされた $\text{In}_2\text{O}_3$ 等の $0.5\mu$ 以下の平均粒子径をもつ微粉末を、合計重量に対して

$1.5\sim 7.5$ 重量%の割合となるように架橋したフッ素含有樹脂に混合する。

整くべき事には架橋したフッ素含有樹脂は、上記微粉体の含有率が高くともその透明性が維持されることであり、これが本発明の大きな特徴である。

この添加量は要求される膜厚、フッ素含有樹脂の体積固有抵抗、添加電導性粉末の粒径、分散性により異なるが、望ましい添加量として少なくとも体積抵抗が $10^{12}\Omega\text{cm}$ 以下となる様な量、また多くとも表面抵抗が $10^9\Omega$ 以上となる様な量を加えるのが望ましい。この量は粒径 $0.5\mu$ 以下の時 $1.5\sim 7.5$ 重量%となる。この場合添加量が $1.5$ 重量%以下となると抵抗が過大となり、感光体はその残留電位が高くなつて画像にカブリを生じ、また感度の低下をもたらす。

また $7.5$ 重量%以上になると抵抗が過小となり、画像の解像力が低下する恐れがある。

ここで使用する架橋したフッ素含有樹脂としては、テトラフロロエチレン、アルキルビニルエー

テルおよびヒドロキレアルキルビニルエーテルの3者の共重合体樹脂又はテトラフロロエチレン、アルキルビニルエーテルおよびグリシジルビニルエーテルの3者の共重合体樹脂などの、フッ素化オレフィンと反応性官能基を有するビニルエーテル化合物との共重合体樹脂が使用出来、具体的な市販品としては旭ガラス製品ルミフロン-100、-200、-300などが使用出来る。そしてこれに加うるに架橋剤として、ポリイソシアネート化合物、封鎖型ポリイソシアネート化合物、アルキルメチロール化メラミン樹脂、アルキルメチロール化尿素樹脂、エポキシ樹脂、カルボン酸含有化合物又は無水カルボン酸含有化合物を加え、常温又は加熱下に反応させ架橋させることが出来る。これらは光電導体上に $0.1\sim 5\mu$ の厚さの層として使用される。

この様な保護層を設ける電子写真用感光体としては、負電荷帯電型の有機系感光体が特に望ましい。

この様な感光体としては $\text{CdS}$ 、 $\text{ZnO}$ の様な光電

導物質を結着剤中に分散させたものか、以下の様な層構成を有する感光体がある。

電荷移動層／電荷発生層／導電性支持体

電荷移動層／電荷発生層／絶縁阻止層／導電性支持体

電荷移動物質と電荷発生物質を含む感光層／導電性支持体

電荷移動層／電荷発生層／バリアー層／導電性支持体

以下実施例により更に具体的に説明する。

実施例ノ

〔保護用組成物の作製〕

平均粒径0.5 $\mu$ mのswiの8bがドーブされたSnO<sub>2</sub>

平均粒径0.5 $\mu$ mのswiの8nがドーブされたIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

のそれぞれの粉末を、樹脂分と導電性粉末との中の粉末の重量割合が15～60重量%となる様、ルミフロンLP-200Cの酢酸エチルの15重量%<sup>溶液</sup>の中に加へ、一昼夜ボールミル中で混合した後、

ポリイソシアネート(日本ポリウレタン製コロネートB.H)をルミフロンLP-200Cに対し15重量%を添加溶解する。

この様にして得られた溶液を透明導電性フィルム上に塗布し、100℃にて1時間加熱して硬化させ、膜厚1～5 $\mu$ mの膜を得た。各組成で得た膜の800nmに於ける光線透過率、体積固有抵抗、表面抵抗を第1表に示す。

(以下空白)

第1表

番号	組成物(重量部/重量部)	膜厚 $\mu$ m	透過率%	体積抵抗 $\Omega$ cm	表面抵抗 $\Omega$
1	ルミフロンLP-200C : SnO <sub>2</sub> ・8b (40/60)	5	83	2 $\times$ 10 <sup>8</sup>	8 $\times$ 10 <sup>8</sup>
2	ルミフロンLP-200C : In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・8n (25/75)	3	84	4 $\times$ 10 <sup>8</sup>	2 $\times$ 10 <sup>8</sup>

〔感光体の作製〕

A) ポリ-N-ビニルカルバゾール 10g  
2,4,7-トリニトロフルオレノン 16.5g  
共重合ポリエステル(東洋紡バイロン200) 2g  
テトラヒドロフラン 200ml

以上の組成から成る溶液を厚さ100 $\mu$ mのアルミニウムシートに塗布し、乾燥厚み20 $\mu$ mとなる様にした。

B) クロルアルミニウムフタロシアニンクロリド 6g  
ステレン化アルキッド樹脂(大日本インキスチロール4250) 6g  
クロロホルム 100ml

以上の混合物をボールミル中にて一昼夜分散させる。この分散液を共重合ポリアミド樹脂(東レCM4001)を0.05 $\mu$ mに塗布した100 $\mu$ mのアルミニウムシート上に塗布し、乾燥後、100℃で3時間加熱処理し、0.1 $\mu$ mの塗膜を得た。この上にポリ(2,6-ジメトキシ-9,10-アントラセニル-1,10-デカンジカルボキシルレート)の分子重5万のものを、トリクロロプロパンの15重量

多溶液としたものを塗布し、乾燥後 $10\mu$ の厚さとした。

C) 厚さ $100\mu$ のアルミニウムシート上にオキシタニウムフタロシアニン $10^{-3}\text{mol}$ で蒸着し、厚さ $0.1\mu$ の蒸着膜を得た。この上にポリ(2,6-ジメトキシ-9,10-アントラセニレン-1,3-トリデカンジカルボキシレート)の分子重 $7$ 万のものを、トリクロロプロパンの $1.5$ 重量%溶液としたものを塗布乾燥後 $10\mu$ の厚さとなる様にした。

この様にして得られたA)、B)、C)の夫々の感光体の上に先に作成した保護層組成溶液を夫々異なる乾燥厚さとなる様塗布した。

作製した感光体の特性は以下の方法で測定した。

感度：川口電機製ペーパーアナライザBP-428により $5.5\text{KV}$ で荷電させ、その時の荷電位を測定し $20\text{lx}$ の光を照射し、荷電圧が $1/2$ まで減少する時間半減露光エネルギー $E_{1/2}$ ( $\text{lx}\cdot\text{sec}$ )を求める。

又、耐摩耗性、トナー離れ、耐オゾン性、擦着

性、フィルミング性等の実用特性は、得られた感光体をミノルタBP-630のCdSドラムの代りに取付け、数万枚複写した後の画像の状態から判定する。

感光体A、B、Cの性能及びこれらに保護層組成物1、2を夫々 $3\mu$ の厚さに塗布した感光体a、b、cの性能を以下に示す。[ $a = A + 1$ 、 $b = B + 2$ 、 $c = C + 1$ ]

#### 初期特性

感光体	感度( $\text{lx}\cdot\text{sec}$ )	荷電圧(VoLt)
A	4.8	700
B	2.5	560
C	1.3	570
a	5.0	700
b	2.6	570
c	1.7	600

#### 3万枚複写後

感光体	感度( $\text{lx}\cdot\text{sec}$ )	荷電圧(VoLt)	画像
A	7.0	570	ぼけている
B	3.5	470	"
C	2.5	480	"
a	5.0	690	変化なし
b	2.7	550	"
c	1.7	570	"

なる様塗布し、 $110^\circ\text{C}$ にて1時間加熱し硬化させた。複写試験の結果、3万枚複写後も何らの変化が認められなかった。

特許出願人 旭化成工業株式会社

#### 実施例2

実施例1にて作製した保護層用組成物A)に於て、硬化剤としてポリイソシアネートの代りにブチルメチロール化メラミン樹脂(三井東圧製ユーパン2/R)を $5$ 重量%添加した組成物を調製した。このものの $3\mu$ 塗膜の基本特性は次の様である。

透過率	体積固有抵抗	表面抵抗
84%	$4 \times 10^{10}\Omega\text{cm}$	$5 \times 10^9\Omega$

この組成物を感光体Bの上に加熱後 $3\mu$ 厚さと